

气相色谱 -三重四极杆质谱 (GC- MS/MS) 对蔬菜基质中 258 种农药的分析¹

摘要

建立了用 Scion TQ 三重四极杆质谱仪对蔬菜基质中 258 种农药进行分析的方法。基于化合物筛选技术 (Compound Based Scanning; CBS) 简化了设置和分析过程。基质匹配的校准结果展现出 Scion TQ 良好的灵敏度、线性和精确度。

1. 引言

现代农业生产中所用农药大约有一千种，而植物来源的食物中的农药残留物越来越受到全球消费者的关注。因此，以监控程序为基础的分析方法被建立，以确保植物性食物中的农药含量符合国家和国际法律标准。但是，农药的多样性以及食物样本基质的复杂性，使得分析化学家在满足日益苛刻的灵敏度、精确度和通量要求时面临着持续挑战。

采用多反应监测 (MRM) 模式的气相色谱-三重四极杆串联质谱仪 (GC-MS/MS) 对复杂样本进行多残留物分析的理想技术^[1]。在 MRM 模式中，首先第一个四极杆 (Q1) 选择目标残留物的母体离子，随后在第二个四极杆 (Q2) 内进行碰撞诱导解离 (CID)，并且会通过第三个四极杆 (Q3) 过滤出一到两个特定碎片离子，经检测器检测。通过削弱来自基质的背景信号、继而提高特异性和选择性，MRM 能大幅提高检测的灵敏度。此外，MRM 可同时监测共洗脱物中的多个残留物。

蔬菜基质经 QuEChERS (快速、简便、廉价、有效、耐用且安全) 方法提取之后，本文描述了检测其中 258 种残留物的 GC-MS/MS 方法。显示了 GC-MS/MS 系统方法设置的简单性、灵敏度、线性和精确度。

2. 实验部分

258 种农药标准品是 5 个自制的农药标准储备液 (10 ppm，溶剂为正己烷/丙酮 (v/v) 1:1) 配制的，每个储备液都含有 50~60 种农药标准品。

蔬菜基质是依照规定程序对从当地超市购买的混色辣椒用 QuEChERS 方法提取而得^[2]。最终的乙腈提取物经干燥并复溶于 9:1 的正己烷：丙酮中，之后掺入用于基质匹配校准实验的农药标准品。

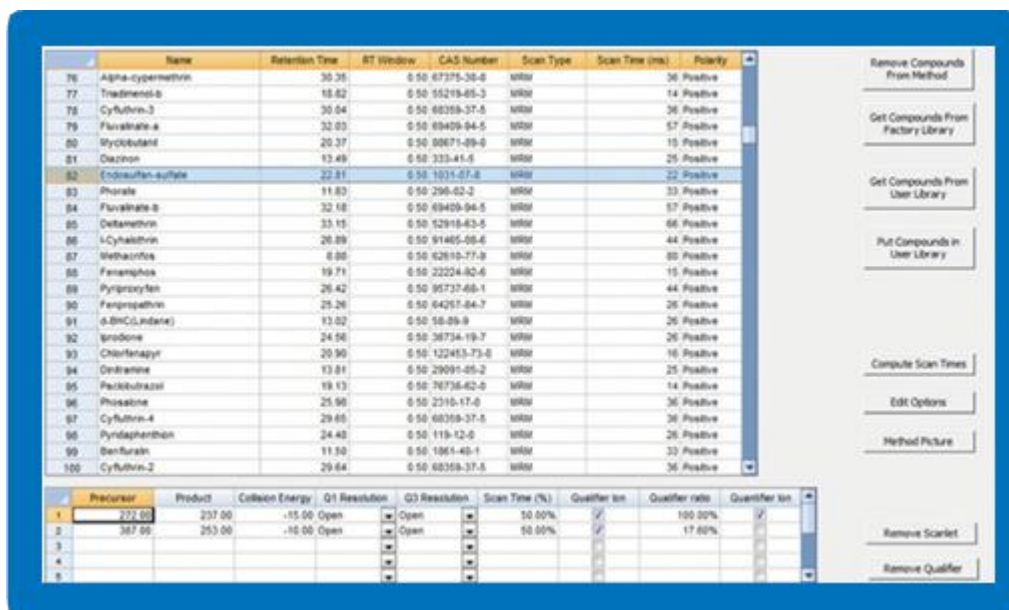
2.1 仪器条件

¹ 文章来源：Bruker 公司

仪器	SCION 451 GC-TQ, 配 8400 自动进样器
进样方式	脉冲不分流进样, 260°C, 2 µL
色谱柱	BR-5ms, 30m × 0.25mm, 0.25µm
载气	氦气, 1.5 mL/min
柱温	90°C 保持 3 min, 以 20°C/min 升到 150°C, 再以 5°C/min 升到 300°C, 保持 4 min。
传输线温度	300°C
离子源	EI 源, 70eV
离子源温度	250°C
灯丝电流	80 µA
预四级杆	135°C, 氦气聚焦
碰撞气	Ar, 3 psi

2.2 MRM 方法设置

新型赛里安 MS Workstation 软件采用独特、新颖的基于化合物筛选技术设置多残留 MRM 方法。软件随附的 MRM 数据库, 其中包含对包括农药在内的 900 种最常见污染物的 2500 多种 MRM 参数, 而且可以从 MRM 数据库中选择包含 MRM 的化合物, 从而轻松添加到方法编辑器中。在几次最初运行以确定每种化合物的保留时间窗口后, 就可依据平均峰宽计算每个 MRM 的最佳扫描时间(驻留时间), 并在考虑所有重叠的保留时间后由软件进行相应的自动设置, 避免了对分段(图 1)的使用。由于采用了 CBS 技术, 采集方法中的每种化合物的 MRM 信息也可以用于数据处理方法, 因此无需分别设置数据处理方法。



	Name	Retention Time	RT Window	CAS Number	Scan Type	Scan Time (ms)	Polarity
76	Alpha-cypermethrin	30.26	0.50	67375-30-0	MS/MS	36	Positive
77	Trifluoromethyl	18.62	0.50	55219-85-3	MS/MS	14	Positive
78	Cyfluthrin-3	30.04	0.50	68359-37-5	MS/MS	36	Positive
79	Fluralaner-a	32.03	0.50	69459-94-5	MS/MS	57	Positive
80	Wyclobutand	20.37	0.50	50671-89-0	MS/MS	15	Positive
81	Oxazirone	13.49	0.50	333-41-5	MS/MS	25	Positive
82	Endosulfan-sulfate	22.81	0.50	1031-07-8	MS/MS	22	Positive
83	Phorate	11.83	0.50	296-62-2	MS/MS	33	Positive
84	Fluralaner-b	32.18	0.50	69459-94-5	MS/MS	57	Positive
85	Deltamethrin	33.15	0.50	52918-63-5	MS/MS	66	Positive
86	L-Cyhalothrin	26.89	0.50	91485-06-6	MS/MS	44	Positive
87	Methacrylon	8.80	0.50	62610-77-9	MS/MS	80	Positive
88	Permethrin	19.71	0.50	22224-82-6	MS/MS	15	Positive
89	Pyreprothrin	26.42	0.50	95737-66-1	MS/MS	44	Positive
90	Permethrin	25.26	0.50	64267-64-7	MS/MS	26	Positive
91	d-BHC(Lindane)	13.02	0.50	56-29-9	MS/MS	26	Positive
92	Imidacloprid	24.56	0.50	38734-19-7	MS/MS	26	Positive
93	Chlorfenvinphos	20.90	0.50	122453-73-6	MS/MS	16	Positive
94	Oximefenox	13.81	0.50	29091-05-2	MS/MS	25	Positive
95	Pestobutrazol	19.13	0.50	76736-62-0	MS/MS	14	Positive
96	Phosalone	25.56	0.50	2310-17-0	MS/MS	36	Positive
97	Cyfluthrin-4	29.65	0.50	68359-37-5	MS/MS	36	Positive
98	Pyridaphenthan	24.43	0.50	119-12-0	MS/MS	26	Positive
99	Benflumet	11.50	0.50	1061-40-1	MS/MS	33	Positive
100	Cyfluthrin-2	29.64	0.50	68359-37-5	MS/MS	36	Positive

	Precurser	Product	Collision Energy	Q1 Resolution	Q3 Resolution	Scan Time (%)	Qualifier Ion	Qualifier ratio	Qualifier Ion
1	272.00	237.00	-15.00	Open	Open	10.00%	✓	100.00%	✓
2	387.00	253.00	-10.00	Open	Open	50.00%	✓	17.60%	✓
3									
4									
5									

图 1 利用基于化合物筛选 (CBS) 技术设置的 MRM 方法列表

3. 结果与讨论

图 2 显示在对属于不同类型的 258 种农药（包括有机氯、有机磷酸酯和拟除虫菊酯）运行 40 分钟后的 TIC 色谱图。农药峰值在 5.95 分钟和 34.7 分钟之间出现洗脱。在采用 CBS 进行方法开发后，每种化合物（均有 2 个 MRM）的扫描时间都已获得轻松优化（从 14 到 250 ms），能同时满足每个峰值间的灵敏度和足够数据点 (>15)。其中大部分化合物的灵敏度可达到 0.1~0.5 ppb (LOQ)，在 50 或 100 ppb 以下范围内（具体取决于化合物），线性度良好。0.1 ppb 水平下的校准曲线和色谱图示例如图 3 中所示。

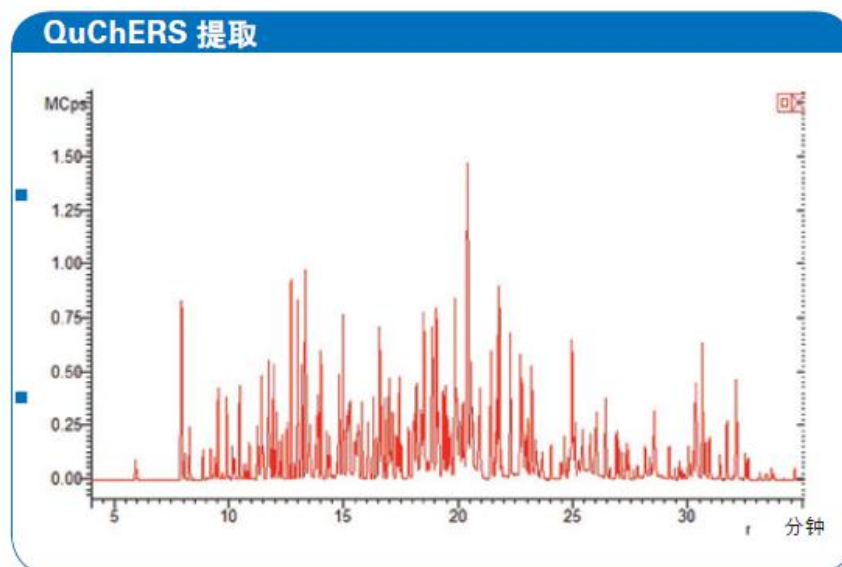


图 2. 在对混色辣椒进行 QuChERS 提取后，掺入 258 种 20 ppb 的农药的 TIC 色谱图

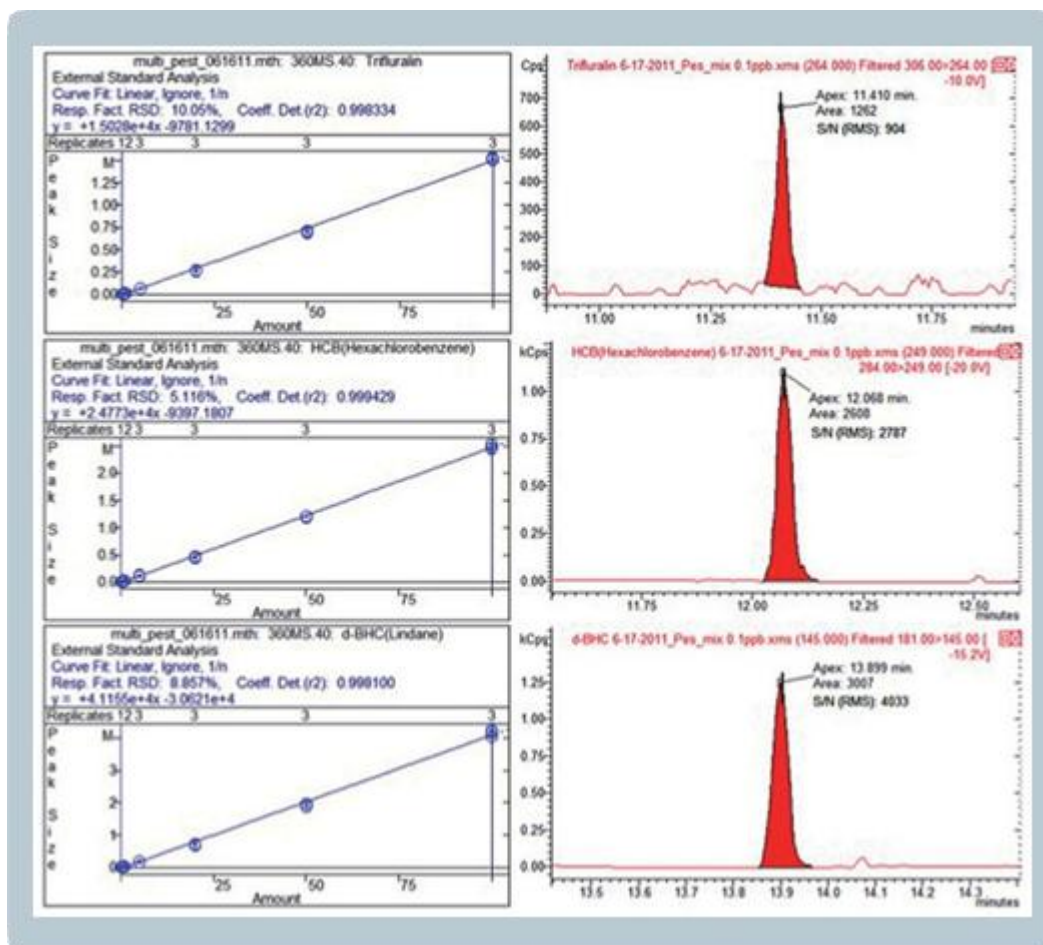


图 3. Trifluralin, HCB, 林丹基质校准曲线 (0.1~100 ppb) 及 MRM 色谱图 (0.1 ppb)

注意，研究显示，通过比对溶剂和基质中农药信号，发现基质中的信号无论是增强还是抑制都存在基质效应。这表明在方法开发中需使用基质匹配的掺入，如其他人员所报告^[3]。因此，接下来的校准都是使用掺入到 QuEChERS 基质的农药进行的。表 1 中总结了代表性结果。如表中所示，整个校准范围内的平均响应因子的 RSD $\leq 12\%$ ，展现出在复杂的样本基质中分析这些农药时方法出色的精确度。

为了满足法规要求^[4]，要确认样本中每种单独农药的存在，必须观察两个 MRM（首先是为了定量，其次是为了定性），而它们的（峰面积）比值也要作为确认标准。图 4 显示基质中 0.5 ppb 亚胺硫磷的定量离子和定性离子。从 0.5 到 100 ppb 整个校准范围内，离子比值（定量离子/定性离子）都稳定在 0.65 ± 0.02 水平。

表 1 在蔬菜基质农药标准曲线

农药	线性范围	R ²	%响应因子 RSD
氟丙菊酯	0.5~100	0.999	12

b-BHC	0.1~100	0.998	8.6
d-BHC	0.1~100	0.998	8.9
d-BHC (林丹)	0.1~100	0.998	8.9
敌敌畏	0.1~100	0.999	7.0
苯虫醚	0.1~50	0.996	12
苄螨醚	0.5~100	0.999	6.8
HCB (六氯苯)	0.1~100	0.999	5.1
腐霉利	0.1~50	0.996	12
哒嗪硫磷	0.1~100	0.998	8.6
七氟菊酯	0.1~50	0.998	7.9
氟乐灵	0.1~100	0.998	10

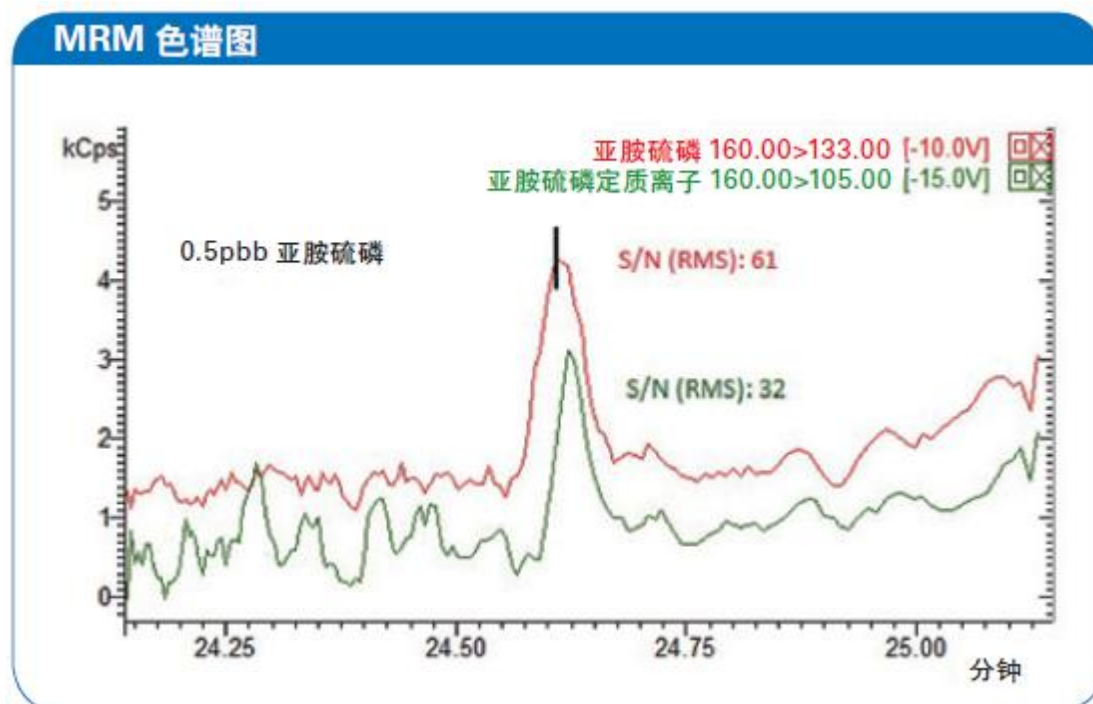


图 4. 在辣椒的 QuEChERS 提取基质中掺入 0.5 ppb 亚胺硫磷之后，定量离子 (m/z 160>133，红色) 和定性离子 (m/z 160>105，绿色) 的 MRM 色谱图。峰面积比值 (定量/定性) 为 0.66。

4. 结论

基于化合物的 CBS 快速扫描筛选技术极大地简化了在 Scion TQ 三重四极杆质谱仪上进行多残留物分析的方法开发。这一方法已在基质中展现了良好的灵敏度、线性校准范围和定量准确性。

5. 致谢

Ed J George QuEChERS 提取物 , Qingyu (Helen) Sun 协助参与本次研究。

6. 参考文献

- [1] J.L.M. Vidal, F.J.A Liebanas, M.J.G. Rodriquez, A.G Frenich and J.L.F. Moreno, Rapid Commun. Mass Spectrum, 20 (2006), 365 -375.
- [2] M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Stajnbaher, F.J. Schenck, J. AOAC Int. 86 (2003), 412-31.
- [3] J.W. Wong, K Zhang, K. Tech, D.G. Hayward, C.M. Makovi, A.J. Krynisky, F.J. Schenck, K. Barerjee, S. Dasgupta, D. Brown, J. Agric. Food Chem, 58 (2010) 5868-83.
- [4] European Committee for Standardization/ Technical Committee CEN/ TC 275. Foods of plant origin-determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and cleanup by dispersive SPE-QuEChERS-method. prEN 15662;European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2007.

作者：

Zicheng Yang, Kefei Wang

(本文仅用于研究 , 不能用于诊断过程。)